

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167205

(P2002-167205A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002. 6. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 1 B 21/064		C 0 1 B 21/064	Z 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	J
14/46		14/46	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-365161 (P2000-365161)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 592054683

株式会社イオン工学研究所

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号

(72) 発明者 黒岡俊次

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

(72) 発明者 池田 致

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

(72) 発明者 岩本信也

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

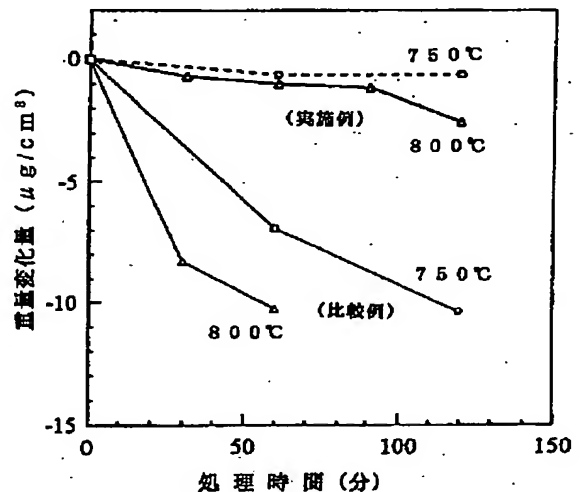
Fターム (参考) 4K029 AA06 BA03 BA59 BC02 BD05  
CA08 DE01

(54) 【発明の名称】 耐熱性複合硬質被覆膜

(57) 【要約】

【課題】 高温耐熱性、耐摩耗性等に優れた特性を有し、十分密着性を向上させることができる硬質窒化ほう素被覆膜を提供することである。

【解決手段】 基材表層面に、立方晶窒化ほう素を主体とした複合被膜及び／又は立方晶を含む硬質窒化ほう素を主体とした複合被膜であって、被膜中にはIVa、V a、VIa族遷移金属、Al、Siから選ばれる1種以上を1～3at%含有してなることを特徴とする耐熱性複合硬質被覆膜である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、立方晶窒化ほう素を主体とした複合被膜及び／又は立方晶を含む硬質窒化ほう素を主体とした複合被膜であって、被膜中にはIVa、V a、V Ia族遷移金属、Al、Siから選ばれる1種以上を1～3at%含有してなることを特徴とする耐熱性複合硬質被覆膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トライボロジー応用分野における耐熱性、耐摩耗性等に優れた特性を有する硬質窒化ほう素被覆膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】窒化ほう素(BN)には、六方晶BN(h-BN)、立方晶BN(c-BN)、ウルツ鉱型BNの三つの結晶形態があり、その他に非晶質BNも知られている。BNは一般的に電気絶縁性及び熱伝導性に優れていることから、ヒートシンクやパッシベーション膜として有用であるが、六方晶BNや非晶質BNは軟質である為、耐摩耗性を同時に要求される用途には専らc-BNが適用される。また、c-BNは、ダイヤモンドに次ぐ極めて硬質で耐熱性に優れていること、鉄との反応性が低いことから焼入れ鋼などの材料加工用途の切削工具として用いられている。このようなことからc-BNは産業上の利用価値が高く、薄膜材料としても注目されている。

【0003】上記硬質被覆物質の形成方法としては、CVD法として、例えばRF、ECR、レーザアブレーション、マイクロ波などによるグロー放電プラズマのもとで成膜するものと、PVD法として、イオンプレーティング、イオンビーム、スパッタリング等による比較的低温での成膜法があげられる。ダイヤモンド膜の成長には、同時に生成するグラファイトの水素ラジカルによるエッチングが律速するのと同じ原理がc-BN膜の形成にも考えられる。即ち、c-BN膜の形成には、同時に生成するh-BNのエッチング率の制御等が重要である。この理由から、上述の大抵のc-BN膜合成方法において、ダイヤモンド膜の形成における水素に対応するエッチャントとしてAr等が用いられており、なお且つ合成基板にはバイアスを印加し、イオンボンバードメントすることによりc-BNの形成率を上げるのが一般的である。このようにして得られたc-BN膜又はc-BNを主体としたh-BN相との混合膜は、PVD法のように比較的低温成膜であってもイオン衝撃等合成条件からもたらされるイントリンシックな残留応力が存在し、更に基板とのサーマルに起因する歪が加わることによって大きな内部応力を有することになる。然るに、得られる膜厚は高々100nm程度であり、又成膜後大気中に放置することによりしばしば剥離する場合が多い。

【0004】そこで、剥離の防止対策或いは形成方法として、「Bリッチ組成のBN膜から化学量論組成のBNを

傾斜させる方法」、「Ti中間層を挿入する方法」、或いは「Ti窒化物、Ti炭化物、Ti硼化物、Al窒化物、Si窒化物、Si炭化物、化学当量を超えるBを含む炭窒化硼素などを中間層とする」、「被膜中に取り込まれるAlまたはTiの濃度を1%以下に押さえる」ことなどがジャーナル・バキュームアンドサイエンス・テクノロジー(J. Vac. Sci. Technol.)、A第8巻、1990年、第3168頁至、特開昭63-171868、塑性と加工、第3巻、1995年、第593頁至、特開昭64-28358、特開昭63-26349などに提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら従来の方法による被膜形成には、次のような問題点があった。これら何れも加速されたイオンのボンバード効果によってc-BN膜を形成する為、欠陥や歪が導入される結果、大きな残留応力を発生することになり膜厚の増加と共にクラックが入り、剥離に至るものであった。

【0006】(イ) J. Vac. Sci. Technol.、A8、1990年の論文、又は特開昭63-171868には、Bリッチ組成のBN膜及び傾斜化組成による残留応力の緩和法が記述されているが、基本的には応力緩和の原理に従うものの、表面層c-BNの膜厚が応力緩和層厚を超えるとやはり膜内部からクラックが入り十分満足できる解決法とは言えるものではなかった。

【0007】(ロ) 塑性と加工、第3巻、1995年の論文には、Ti中間層を挿入することによって応力緩和を計ることが記述されているが、c-BN成膜時に界面に自動的にTiNが形成される結果密着性を低下させることとなったり、又耐熱性において、挿入層が先に酸化する結果c-BN本来の特性が得られなかった。

【0008】(ハ) 特開昭64-28358には、Ti窒化物、Ti炭化物、Ti炭窒化物、Ti硼化物、Al窒化物、Si窒化物、Si炭化物、化学当量を超えるBを含む炭窒化硼素などを中間層とすることが提示されている。これらの記述内容は上述の(イ)、(ロ)と類似の密着性、膜特性に関して問題点が残されており、耐摩耗性、耐熱性において十分な特性を発揮できるものとは言えない。

【0009】(ニ) 特開昭63-26349には、被膜中に取り込まれるAl又はTiの濃度を1wt%以下、酸素濃度を5%以下に抑えることを特徴とする立方晶窒化硼素被膜の形成方法が述べられている。しかしこの目的は、当該処理雰囲気中にAlまたはTiの蒸気を共存せしめ、該雰囲気中の酸素をAlまたはTiによって捕捉除去し、高純度c-BNを形成する目的で提案されたものである。この為に膜中に混入するAl又はTiは1%以下である事とし、積極的に第三元素を添加する本願の請求内容とは基本的に目的、内容を異にするものである。

【0010】本発明は従来技術の問題点に着目して研究がなされc-BN本来の特性を大きく低下させることなく即ち優れた硬質性を維持しつつ基板との密着性を確保す

るための大きな要因である膜内部に残留する応力を緩和させることによって耐摩耗性や耐熱性に優れた複合c-BN被覆膜を製造することができ、耐久性或いは特性に優れた半導体部品や機械部材を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【問題点を解決するための手段】しかして本発明は基材表面に、立方晶窒化ほう素を主体とした複合被膜及び／又は立方晶を含む硬質窒化ほう素を主体とした複合被膜であって、被膜中にはIVa、Va、VIa遷移金属、Al、Siから選ばれる1種以上を1～3at%含有してなることを特徴とする耐熱性複合硬質被覆膜であることを要旨とするものである。

#### 【0012】

【作用】c-BN膜の形成には、加速されたイオンのボンバードメント（衝撃）効果によってはじめて硬質の立方晶相が実現できるものである。この為、膜中には欠陥や歪が導入されることになり、これが大きな残留応力を発生させる要因となる。その結果、膜厚の増大と共にクラックが入り易く、剥離に至るのが現状である。又、c-BNはダイヤモンドと同様にその結晶構造を保ちつつ他元素との固溶体を形成しないため、結晶の制御や密着性を向上するために基板との反応性を利用することなどが困難な物質である。更に、成膜後大気中に放置することにより剥離したりダスティング様の現象が見られることがあり非常に不安定であったため、部材へのコーティングとして未だ実用化されていない状況にある。

【0013】そこで唯一考えられるのが、比較的密着性に優れた当該物質の構成元素であるBを利用して、基板側から傾斜組成BN<sub>1-x</sub>（x<1）を経て化学量論組成を有するBNとすることが提案されている。このように構成元素による傾斜組成化は基板との密着性を確保するための原理的には好ましい方法ではあるが、表面層c-BN膜厚が傾斜化層厚を超えると膜の層内破壊が起こったり、依然として表面層c-BN膜自体の大気中での安定性が解決していないため実用に耐えうる被覆膜は得られていない。

【0014】現在、多くの研究機関等で最も一般的に得られているc-BN薄膜をイオンビームスパッタリング法で作製し、光電子分光分析（XPS）、赤外線分光分析（IR）等で綿密に研究することによって膜の不安定性に関して以下の知見を解明した。即ち、XPSによってc-BN膜のB1sスペクトルを種々調べた結果、結合エネルギーが190.5eVにB-N結合に対応する主ピークが検出された他に、B-B結合と見なせるスペクトルの存在が解析され、その存在量は10数%にもなると推測された。現在一般的に用いられているPVD法やCVD法では、B原子の窒はTiに代表される遷移金属に比較して容易でなく、成膜速度にもよるが膜中で全な化学量論組成のBNを得ることは難しくブリッチなBN膜となったり或いは殆ど窒化の進

まないB粒子が存在することが多い。これらは、上述のXPS分析やIRスペクトル幅等から確認できるものである。然るに、このようなBN膜はh-BN<sub>1-x</sub>（x<1）或いは非晶質BN<sub>1-x</sub>（x<1）となるが、これらがc-BN膜中に混合物として存在する場合が多く、成膜後大気中に放置するとBN<sub>1-x</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O=(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)+N<sub>2</sub>（x<1）に従う反応が進み膜の崩壊が生じたり、更に酸化雰囲気中でBN<sub>1-x</sub>+O<sub>2</sub>=B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+N<sub>2</sub>（x<1）の反応が比較的低温で生じ、本来のc-BNの高耐熱性が得られていない。

【0015】しかるに本発明者等がこれらの状況に鑑み種々の研究を重ねた結果、硬度の高い窒化物、硼化物を形成し易いTiに代表される遷移金属、Al、Siから選ばれる一種以上をc-BNに添加することにより、c-BNの硬度低下を最小限にすると共に耐酸化性に優れた被膜が得られ、しかも良好な密着性を示すことを知見した。本発明は、このような第三元素の添加による膜の残留応力低減と膜の安定化という方針に基づき更に研究を重ねた結果完成されたものである。即ち、本発明複合硬質被膜は被膜中にIVa、Va、VIa族遷移金属、Al、Siから選ばれる1種以上を1～3at%含有させることによって膜中に添加元素の窒化物（例えばAlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>など）又は硼化物（例えばTiB<sub>2</sub>など）を生成させBNとの複合化合物を形成することによって、大幅な残留応力の低減が図られるものである。

【0016】尚上記c-BN相の安定化元素の添加量に関して、1at%以上としたのは次の理由による。即ち、添加量が1at%以下では膜中での均一性が得られにくく、従って十分な安定化膜を成し得ないもので、且つ内部応力の低減効果が少ないため十分な基板との密着性が得られない為である。又、添加量を3at%以下としたのは、それを超えると添加元素の窒化物又は硼化物の生成量が増えるに従い、硬度低下及び耐熱性の劣化が指数関数的に起こり、本来のc-BNの優れた特性が発揮できなくなる為である。

【0017】本発明は、応用目的に応じて異種元素の混合添加や膜厚の変化等による多層化等も同一の技術範囲に包含されるものであり、且つ、膜の合成方法や元素添加方法も特に特定するものではない。

#### 【0018】

【実施例】実施例1．第1図は本発明を実施するためのイオンビームスパッタリング装置を示す断面説明図であって、1は真空チェンバー、2は成膜用の基板ホルダー、3はスパッター材料4（ターゲット）をスパッターするためのイオン源、5はスパッター材料（ターゲット）6をスパッターするためのイオン源、7は窒化物得るための窒素供給源でありかつ基板への膜堆積中のイオンボンバードメントを行う為のイオン源、8はガス供給系、9は真空排気系を夫々示す。基板に対して2個の金属ターゲットからスパッターされた原子が効率よく入射するために、スパッター粒子の入射角が法線に対して4

5°となるようにターゲット4及び6が配置されている。イオン源7は、基板に対してイオンが垂直に入射するように配置されている。絶縁膜を形成する場合或いは絶縁体をスパッターする場合に問題となるチャージアップ現象を防ぐため、夫々のイオン源には熱電子放出用のニュートライザー機構が設けてあり、且つ基板ホルダーには加熱機構が設けてある。

【0019】かかるイオンビームスパッタリング装置を用いてAlを含有した被膜を形成するに当たって、ターゲット4及び6にB及びAlを配置し、基板ホルダー2にSi基板を取りつけ真空槽内を $10^{-4}$  Paに排気した。その後基板を500°Cに加熱すると共にイオン源7にArを導入しArイオンビームを用いてSi基板表面をスパッタークリーニングした。引き続きイオン源7にはN<sub>2</sub>/Ar混合ガスに切替え、且つ3及び5にはそれぞれArガスを導入し、これらを同時に作動させることによってAlを添加しつつ

BN膜を形成した。尚膜中のAl含有率の調整は、以下の様に行った。即ち、Bスパッター蒸着速度一定の条件下でN<sub>2</sub>/Arイオンビーム出力を変化させ膜中のB/N比がどのように変化するかをXPS分析等で求めておき、c-BN膜が単一相で形成するN<sub>2</sub>/Arイオンビームの出力条件を予め固定しておく。この上で、イオン源5の出力変化からAl添加量を変化させたBN膜を作製した。Alの含有量を1.8at%、3at%としたBN:Al膜をそれぞれ作製した。B:N:Al膜の結晶構造はフーリエ変換赤外分光分析法(FT-IR)又は電子線回折法等で判定した。膜応力は基板の反り量の計算から、膜硬度はナノインデンテーション法による測定から求めた。更に、夫々の膜を大気中、800°Cでの耐酸化性を調べた。これらの結果は、第1表のNo. 2、3及び、第2図(実施例)にそれぞれ示す。

【0020】

【表1】

No	Al含有量(at%)	膜・結晶構造(IR強度比による)	膜応力 $\sigma$ (GPa)	膜硬さ(GPa)	耐剥離試験	
1	0	c-BN(98%以上)	-6	60	不良	比較例1
2	1.8	c-BN(95%以上)	-3.7	40	良	実施例1
3	3	c-BN(90%)	-2.8	33	良	実施例1
4	4.8	h-BN	-1.4	18	良	比較例1
5	7.3	h-BN	-1.3	16	良	比較例1

【0021】比較例1. 比較のため次の試料を用意した。上記実施例1において、成膜するまでの基板前処理は同一で、(イ)イオン源5を作動させないで純粋なc-BN膜のみを成膜した場合、(ロ)更にc-BN膜中のAl添加量を4.8at%、7.3at%に増加した場合の結果を第1表のNo. 1、4、5及び第2図(比較例、純粋c-BN膜)に示す。

【0022】第1表及び第2図から明らかな様に本発明方法で得られた被膜は、耐剥離性に優れ、かつほぼc-BN成分から成ること又はc-BNを含む複合被膜であることから比較例に比べて高硬度性を示し、更に高温耐酸化性が良好であった。

【0023】実施例2. 遷移金属成分の代表としてTiを含有した被膜を形成するに当たり、第1図の成膜装置構

成においてターゲット6にTiを配置し、実施例1と同一手順でTiを含有量を1.1at%、3at%とした時のBN:Ti膜をそれぞれ作製した。得られた試料につき膜結晶構造、膜応力、硬さ、耐剥離性を調べた結果を第2表に示す。

【0024】比較例2. 比較のため次の試料を用意した。上記実施例2において、成膜するまでの基板前処理は同一で、(イ)イオン源5を作動させないで純粋なc-BN膜のみを成膜した場合、(ロ)更にc-BN膜中のTi添加量を0.8at%、及び5at%、11at%、15at%に増加した場合の結果を第2表のNo. 6、No. 7、No.10、No.11、No.12に示す。

【0025】

【表2】

No	Ti 含有量(at.%)	膜・結晶構造 (IR 強度比による)	膜応力 $\sigma$ (GPa)	膜硬さ (GPa)	耐剥離試験	
6	0	c-BN(98%以上)	-6	60	不良	比較例 2
7	0.8	c-BN(97%)	-5.8	58	不良	比較例 2
8	1.1	c-BN(95%)	-4.7	40	良	実施例 2
9	3	c-BN(88%)	-4.5	38	良	実施例 2
10	5	c-BN(70%) + h-BN	-4.3	25	良	比較例 2
11	11	c-BN(40%) + h-BN(60%)	-3.1	20	良	比較例 2
12	15	h-BN	-2.0	18	良	比較例 2

【0026】第2表より明らかな様に本発明方法で得られた被覆膜は、ほぼc-BN成分から成ること又はc-BNを含む複合被覆膜であることから比較例に比べて高硬度でかつ耐剥離性が良好であった。

【0027】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、Ti等の遷移金属、Al、Siをc-BN膜に含有させることにより硬質被覆膜の応力を緩和することができ、c-BNの優れた特性を保持しつつ耐剥離性、耐高温酸化性に優れた耐熱性複合硬質被覆膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐熱性複合硬質被覆膜を製造する為のイオンビームスパッタリング装置を示す概略図である。

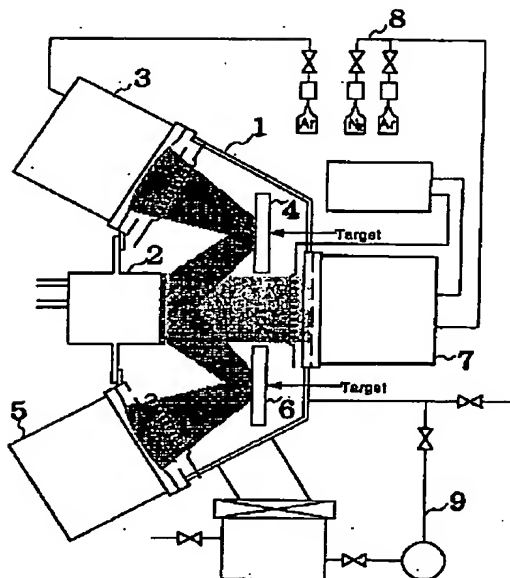
【図2】Alを1.8at%含有したc-BN膜（実施例）及び無

添加の純粋なc-BN膜（比較例）についての大気中、750℃及び800℃での各処理時間における重量変化量を示す。

【符号の説明】

- 1 真空チェンバー
- 2 基板ホルダー
- 3 スパッター用イオン源
- 4 スパッターターゲット
- 5 スパッター用イオン源
- 6 スパッターターゲット
- 7 窒素及びArイオンボンバード用イオン源
- 8 ガス供給系
- 9 真空排気系

【図1】



【図2】

